

利用工业磷酸一铵滤渣制备含聚磷酸铵的二元肥料

周 飞

(湖北祥云集团化工股份有限公司, 湖北 武穴 435400)

[摘 要] 为了更好地利用工业磷酸一铵滤渣, 实现资源回收利用与产品附加值提升, 提出一种利用工业磷酸一铵滤渣制备含聚磷酸铵的二元肥料的方法。先用浓硫酸酸解工业磷酸一铵滤渣, 再用尿素中和酸解液, 最后高温干燥聚合, 生产含聚磷酸铵的二元复合肥, 并初步探索了较优的工艺条件。在95℃加热搅拌下, 用浓硫酸(用量为工业磷酸一铵滤渣干基质量的60%)酸解1h, 再用尿素(用量为工业磷酸一铵滤渣干基质量的18%)中和1h, 最后于180℃干燥聚合1h, 制备的成品中水溶性磷、有效磷质量分数分别为20.19%、29.36%, $w(N)$ 为10.46%, 聚合率68%, 可作为 $w(MgO_{水溶})$ 2.83%的10-29-0 APP-Mg肥。

[关键词] 工业磷酸一铵滤渣; 酸解; 中和; 聚合; 含聚磷酸铵二元肥料

[中图分类号] TQ44 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 2097-4566 (2025) 03-0051-05

Preparation of binary fertilizer containing APP from industrial MAP filter residue

ZHOU Fei

(Hubei Xiangyun Group Chemical Co., Ltd., Wuxue 435400, China)

Abstract: In order to better utilize of industrial MAP filter residue, achieve resource recycling and increase product added value, a method for preparing binary fertilizers containing APP from industrial MAP filter residue is proposed. Firstly, the industrial MAP filter residue is acidified with concentrated sulfuric acid, then neutralized with urea, and finally dried and polymerized at high temperature to produce binary compound fertilizer containing APP. The optimal process conditions are preliminary explored. Under stirring at 95 °C, then acidified for 1 hour with the dosage of concentrated sulfuric acid is 60% of the drying basis of industrial MAP filter residue, then neutralized for 1 hour with the dosage of urea is 18% of the drying basis of industrial MAP filter residue, and finally dried and polymerized at 180 °C for 1 hour, the mass fractions of water-soluble phosphorus and effective phosphorus in the prepared product are 20.19% and 29.36%, respectively, $w(N)$ is 10.46%, the polymerization rate is 68%, which can be used as a 10-29-0 APP-Mg fertilizer with water-soluble MgO content of 2.83%.

Key words: industrial monoammonium phosphate (MAP) filter residue; acidolysis; neutralize; polymerization; binary fertilizer containing ammonium polyphosphate (APP)

0 引言

工业磷酸一铵是化工行业基础原材料之一, 被广泛应用于各个行业与领域中^[1]。其主要生产方式可按磷酸生产方式分为热法工艺和湿法工艺, 湿法工艺相对来说成本更低, 是目前国内主流生产方式^[2-4]。湿法磷酸工艺是通过湿法磷酸通氨生产工业磷酸一铵产品。虽然该方法在工业生产上已较为普遍与成熟, 但在实际生产中仍然有一些问题有待解决^[5-7]。如在实际生产中会产生大量(磷酸一铵产量的0.5~3.0倍)含低养分的工业磷酸一铵滤渣副产物, 其中仍然含有可观的养分。目前工业磷酸一铵滤渣主要的处理方法是排浆的方式输送至其

他车间重新利用, 如用于磷铵产品养分调控和生产低浓度肥料等^[8-11]。这些方法能有效处理过量的工业磷酸一铵滤渣副产物, 但效益较低, 养分利用率低, 以及在实际生产时会出现如产品质量等其他问题。如何有效综合利用工业磷酸一铵滤渣副产物一直是湿法生产工业磷酸一铵工艺中颇受关注和有待解决的重大问题^[12-13]。

工业磷酸一铵滤渣副产物主要由少量水溶的 $(NH_4)_2HPO_4$ 、 $NH_4H_2PO_4$, 以及大量水不溶的 $MgHPO_4$ 、

[收稿日期] 2024-11-29

[作者简介] 周 飞(1986-), 男, 湖北武穴人, 工程师, 长期从事磷化工生产技术管理工作。

FeMg(NH₄)₂(HPO₄)₂F₃、AlMg(NH₄)₂(HPO₄)₂F₃、CaSO₄、SiO₂组成^[14]。其中的氮磷含量相对可观,应尽量回收利用,避免资源浪费。通过酸解可以将工业磷酸一铵滤渣中大量不溶物溶解,释放磷酸根和金属离子,剩余少量不溶的CaSO₄和SiO₂。在此理论基础上,提出将以排浆形式排出的工业磷酸一铵滤渣用浓硫酸酸解,再用尿素中和生成主体为磷酸脲和磷酸的中和液,再进行干燥聚合,最终形成含聚磷酸铵的二元肥料^[15-17],并研究酸解过程浓硫酸用量、中和过程尿素用量以及干燥聚合温度对最终产品各指标的影响,筛选出最佳的反应条件。

1 实验部分

1.1 实验原料与设备

实验原料:工业级磷酸一铵滤渣排浆(湖北祥云集团化工股份有限公司),工业级尿素(质量分数99.5%),浓硫酸($w(\text{H}_2\text{SO}_4)$ 95%~98%,武汉市中天化工有限责任公司)。

实验设备:恒温油浴锅(巩义市予华仪器有限公司),精密增力电动搅拌器(JJ-1,常州市金坛科兴仪器厂),真空干燥箱(DZF-6050,上海精宏实验设备有限公司)。

1.2 实验方案与步骤

1.2.1 实验方案

工业磷酸一铵滤渣中含有大量枸溶性磷,不溶于水,无法被农作物吸收,尝试尽量将其转化为可溶性磷,实现磷资源的回收利用。先将工业磷酸一铵滤渣排浆,再用硫酸进行充分酸解反应,将排浆中大部分不溶性物质溶解。酸解后的酸解液主要成分是硫酸盐与磷酸,再添加适量的尿素进行中和,中和液中主要成分为磷酸与磷酸脲。再对其进行升温干燥和聚合,最终合成含聚磷酸铵的二元肥料。

1.2.2 实验步骤

取车间提供的工业磷酸一铵滤渣排浆,测其密度、固含量,以及干基渣中一些组分含量,根据其组分含量计算酸解过程所需的浓硫酸和中和过程所需的尿素量。

取定量工业磷酸一铵滤渣排浆,在95℃水浴中充分搅拌下缓慢加入定量浓硫酸酸解1h,再在95℃水浴搅拌条件下加入定量尿素进行中和反应。最后将其置于指定温度烘箱中进行干燥与聚合反应。取出固化好的成品,破碎研磨后测试成品中有效P₂O₅含量、水溶性P₂O₅含量、总N含量、水溶性MgO含量和聚合率。

通过调整酸解过程中浓硫酸用量、中和过程尿

素用量和干燥温度,研究其对最终产物有效P₂O₅含量、水溶性P₂O₅含量、总N含量、水溶性MgO含量和聚合率的影响。

1.2.3 测试方法

产品中P₂O₅含量采用磷钼酸喹啉重量法测定,N含量采用凯氏定氮仪法测定,水溶性MgO含量采用8-羟基喹啉重量法测定,聚合率采用钒钼黄比色法测定。

2 实验结果与分析

2.1 工业磷酸一铵滤渣组分及各原料用量计算

工业生产中工业磷酸一铵滤渣主要以渣浆形式输出,其密度为1.50 g/cm³, $w(\text{固})$ 为63.60%,干基的主要组分及含量见表1。后续所有实验中加入浓硫酸和尿素量均以工业磷酸一铵滤渣干基质量为参比。

表1 工业磷酸一铵滤渣干基主要成分

Table 1 The main component of the dry basis of the

industrial MAP filter residue							%
$w(\text{N})$	$w(\text{P}_2\text{O}_{5\text{总}})$	$w(\text{SO}_3)$	$w(\text{CaO})$	$w(\text{MgO})$	$w(\text{Fe}_2\text{O}_3)$	$w(\text{Al}_2\text{O}_3)$	
8.43	46.24	2.02	1.34	2.7	1.71	9.20	

若干基工业磷酸一铵滤渣全部按HPO₄²⁻算,酸解所需浓硫酸用量为工业磷酸一铵滤渣干基质量的63.8%(过量),全部中和需要尿素用量为工业磷酸一铵滤渣干基质量的39%(过量)。反应原料的过量加入不仅会增加实际成本,还会影响产品质量。故酸解过程中浓硫酸实际用量为40%~60%。酸解液中和后主要产物为磷酸脲、磷酸和硫酸盐,升温干燥和聚合过程中,主体反应是磷酸脲中尿素结构缩合作用,促进磷酸与磷酸脲聚合生产聚磷酸铵。故中和阶段无需全部中和,而且尿素加入过多会造成反应中更多氨气的产生与泄漏,增加成本的同时会造成浪费。实验实际中和尿素用量范围在18%~22%。

2.2 酸解过程中硫酸用量及干燥聚合温度对成品指标的影响

控制酸解过程中浓硫酸用量为工业磷酸一铵滤渣干基质量的40%~60%,中和过程尿素用量为工业磷酸一铵滤渣干基质量的20%,研究酸解过程中不同浓硫酸用量及干燥聚合温度对其成品各指标的影响,结果见图1。

由图1可以看出,整体上,随着酸解过程浓硫酸用量增加,成品中有效磷含量会有所降低,水溶性磷含量增加,水溶性磷占有效磷的比例先增加后略有下降;聚合率呈现先下降后上升的趋势;总N

含量略有下降,水溶性MgO含量略有上升。这说明酸解过程中浓硫酸用量增加,有助于工业磷酸一铵滤渣中枸溶性磷向水溶性磷的转化,从而影响酸解液中水溶性磷占比,进而影响中和后磷酸脲与磷酸的比例,最终影响产品的聚合率。水溶性磷占有有效磷比例和聚合率是该产品的两大主要指标,虽然硫酸用量为工业磷酸一铵滤渣干基质量的55%时,对水溶性磷占有有效磷比例提升效果最明显,但其成品的聚合率偏低,不如硫酸用量为工业磷酸一铵滤渣干基质量的60%时。综合考察水溶性磷与有效磷的比例及聚合率,最佳硫酸用量为60%。干燥聚合

温度为130、150、180℃条件下,产品固化所需时间分别为3、2、1h左右,说明适当提高干燥聚合温度,能有效缩短固化反应时间。整体趋势来看,在浓硫酸用量为工业磷酸一铵滤渣干基质量60%条件下,提高干燥聚合温度,最终产品的聚合率先下降后升高,这与提高温度,最终产品中水溶性磷含量先升高后略微降低和总N含量略微提高相对应。

从最终产品的各种指标来看,酸解过程的浓硫酸用量应在60%,干燥聚合温度应为180℃,该工艺条件下的产品水溶性磷占有有效磷比例较高的同时,聚合率也较高。

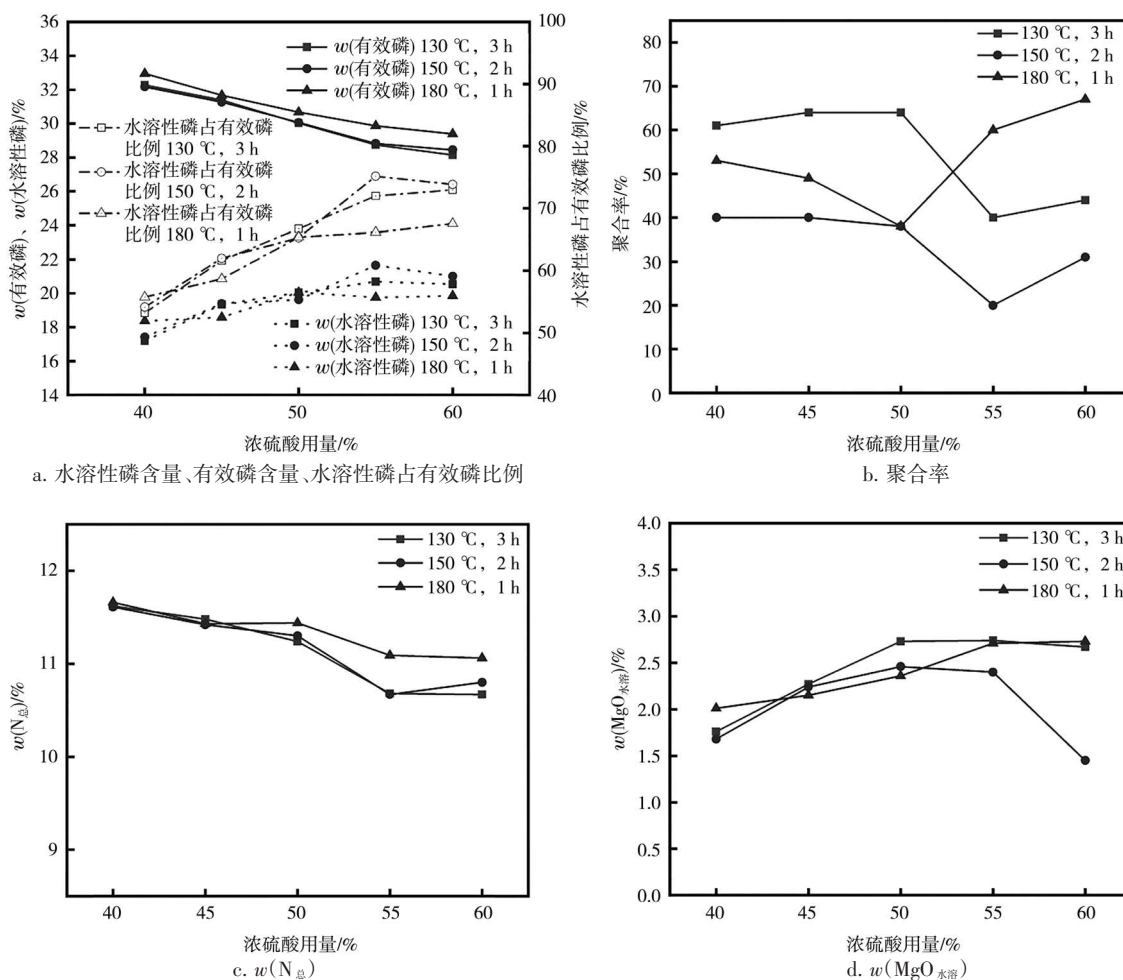


图1 浓硫酸用量与干燥聚合温度对成品指标的影响

Fig. 1 Effect of the dosage of concentrated sulfuric acid, drying and polymerization temperature on the finished product indexes

2.3 中和过程中尿素用量及干燥聚合温度对成品指标的影响

控制酸解过程中浓硫酸用量在60%,中和过程尿素用量在18%~22%,研究中和过程中尿素用量对其成品指标的影响,结果如图2所示。由图2可以看出,随着中和过程中尿素用量增加,

成品的总N含量会略有上升(尿素用量增加2百分点, $w(N_{\text{总}})$ 增加约0.5百分点),而对应成品的总磷、水溶性磷、水溶性磷占有有效磷比例略有下降,水溶性MgO含量略有下降(干燥聚合温度为130℃时除外),聚合率整体上呈现先增大后减小的趋势。尿素用量的改变,会影响中和液中磷酸脲

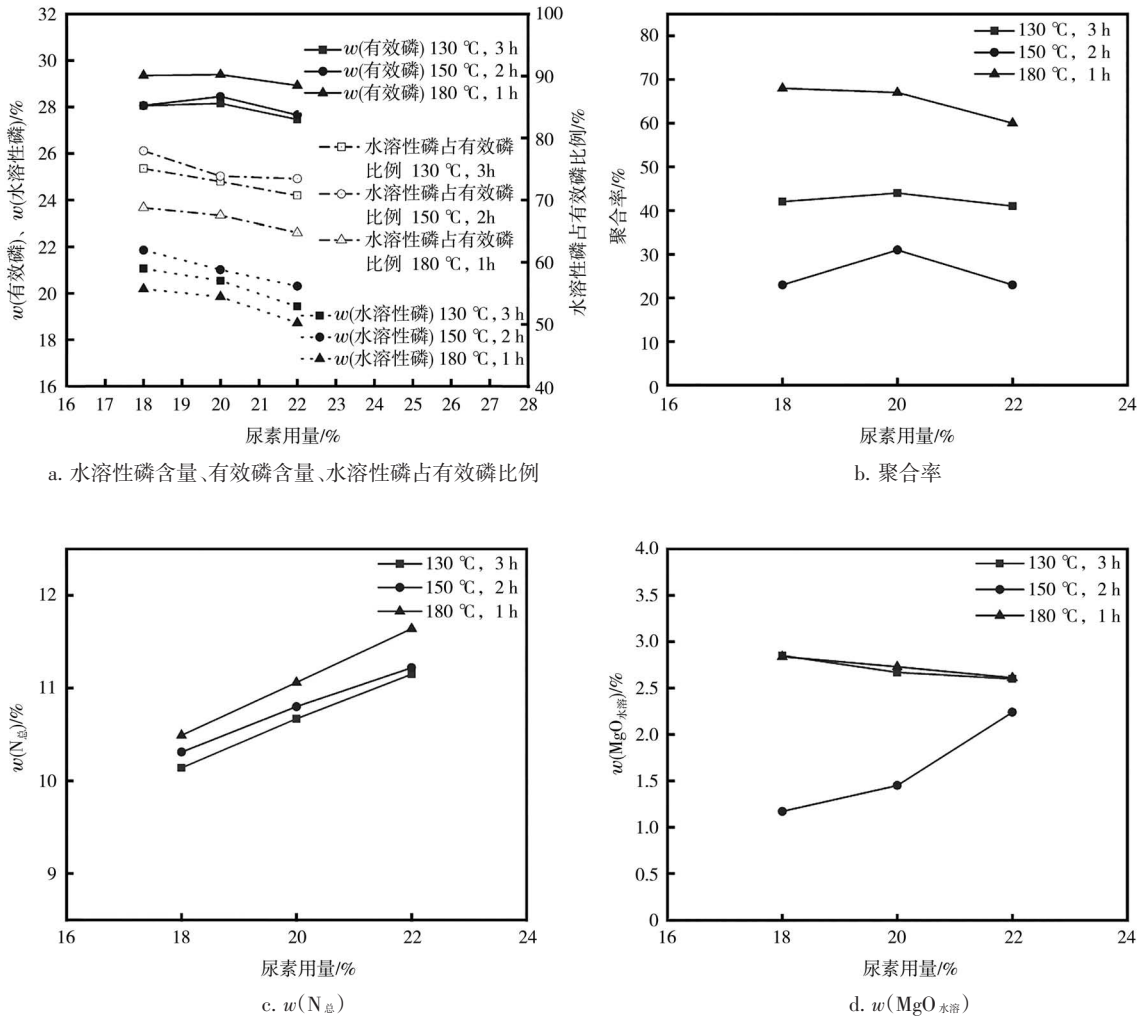


图2 尿素用量与干燥聚合温度对成品指标的影响

Fig. 2 Effect of urea dosage, drying and polymerization temperature on finished product indexes

与磷酸的占比，从而影响聚合反应，适当增加尿素用量有助于聚合反应的进行，过量会引起发泡严重和缩二脲的形成，最终影响成品的聚合率与质量。同时，亦做了干燥聚合温度对成品指标的影响实验，随温度增加，成品聚合率先减小后增大。升温有助于聚合反应的进行与磷酸脲中尿素结构的分解，二者是一种竞争关系。干燥聚合温度为150 °C时更接近尿素分解温度，反应过程中尿素分解占主导，成品聚合率最低，干燥聚合温度为180 °C时聚合反应占主导，成品聚合率高达68%。整体来看，浓硫酸用量60%、尿素用量18%、180 °C干燥聚合条件下制备的成品，水溶性磷具有较高占比(68.8%)的同时也具有较高聚合率(68%)。

3 结论

综上所述，将工业磷酸一铵滤渣排浆酸解、中和后，再干燥聚合，成功制备含聚磷酸铵的二

元肥料。最佳反应条件如下：酸解浓硫酸用量为工业磷酸一铵滤渣干基质量的60%，中和过程尿素用量为工业磷酸一铵滤渣干基质量的18%，180 °C干燥聚合1 h。最佳条件下所制备成品的 $w(水溶性磷)$ 为20.19%， $w(有效磷)$ 为29.36%， $w(N)$ 10.46%，聚合率68%，可作为含2.83%水溶MgO的10-29-0 APP-Mg肥。该方案可有效帮助工业生产中工业磷酸一铵滤渣的处理，提高磷的利用率，减轻工业生产压力的同时合理综合回收利用资源。

[参考文献]

[1] XU D H, ZHONG B H, WANG X L, et al. The development road of ammonium phosphate fertilizer in China [J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2022, 41:170-175.

[2] 陈德清,王娜,张敏,等.湿法磷酸净化生产工业磷酸一铵研究[J].无机盐工业,2016,48(1):38-40.

CHEN D Q, WANG N, ZHANG M, et al. Study on preparation

- of industrial grade MAP by WPA [J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 2016, 48(1):38-40.
- [3] 周贵云,陈仕刚,蒲秋岑.湿法磷酸净化生产工业级磷酸一铵的技术现状及关键技术的工业应用[J].磷肥与复肥,2015,30(3):31-33.
ZHOU G Y, CHEN S G, PU Q C. Technical status of industrial grade monoammonium phosphate production by WPA purification method and industrial application of its key technology[J]. *Phosphate & Compound Fertilizer*, 2015, 30(3):31-33.
- [4] 徐魁,项双龙,廖吉星.湿法磷酸两步法生产工业级磷酸一铵工艺[J].磷肥与复肥,2014,29(4):41-43,58.
XU K, XIANG S L, LIAO J X. Production process of industrial grade MAP with WPA by two-step method [J]. *Phosphate & Compound Fertilizer*, 2014,29(4):41-43,58.
- [5] 阙仁江,赵升和.工业磷酸一铵生产工艺的优化[J].磷肥与复肥,2012,27(2):20-22.
QUE R J, ZHAO S H. Optimization of production process for industrial MAP[J]. *Phosphate & Compound Fertilizer*, 2012, 27(2):20-22.
- [6] 张忠朝.水溶性磷酸一铵装置副产滤渣水含量高的原因分析及对策[J].磷肥与复肥,2021,36(12):17-19.
ZHANG Z C. Cause analysis and countermeasures of high water content of filtration residue as by-product of water-soluble MAP plant [J]. *Phosphate & Compound Fertilizer*, 2021, 36(12):17-19.
- [7] 荣圆,梅明.工业级磷酸一铵废渣的预处理[J].广东化工,2018,45(7):34-35,47.
RONG Y, MEI M. Pretreatment of Industrial Grade Ammonium Phosphate Waste Residue [J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2018, 45(7):34-35,47.
- [8] 刘旭,马培根,陶绍程,等.一种磷酸一铵副产氨化渣制备缓释磷肥的方法:CN116217274A[P].2023-06-06.
LIU X, MA P G, TAO S C, et al. A method of preparing slow-release phosphate fertilizer from ammoniated residue by-product of monoammonium phosphate: CN116217274 [P]. 2023-06-06.
- [9] 赵德松.水溶磷酸一铵副产渣生产含硫低氮高磷复合肥[J].磷肥与复肥,2024,39(3):24-25.
ZHAO D S. Production of compound fertilizer with sulfur, low nitrogen and high phosphorus from by-product residue of water-soluble MAP [J]. *Phosphate & Compound Fertilizer*, 2024, 39(3):24-25.
- [10] 廖国刚,张晓红,陈德高,等.工业级磷酸一铵滤渣生产硫基复合肥[J].磷肥与复肥,2021,36(3):13-15.
LIAO G G, ZHANG X H, CHEN D G, et al. Production of sulfur based compound fertilizer from industrial grade MAP filter residue [J]. *Phosphate & Compound Fertilizer*, 2021, 36(3):13-15.
- [11] 李英翔,吴长莹,念吉红.工业级磷酸一铵滤渣在复合肥生产中的应用[J].磷肥与复肥,2017,32(11):13-14,17.
LI Y X, WU C Y, NIAN J H. Application of industrial-grade MAP residue in compound fertilizer production [J]. *Phosphate & Compound Fertilizer*, 2017, 32(11):13-14,17.
- [12] 舒艺周,马航,张恒,等.工业磷酸一铵滤渣综合利用技术研究现状与建议[J].磷肥与复肥,2023,38(11):34-37.
SHU Y Z, MA H, ZHANG H, et al. Research status and suggestions for comprehensive utilization technology of industrial MAP filter residue [J]. *Phosphate & Compound Fertilizer*, 2023, 38(11):34-37.
- [13] 陆继斌.水溶性磷酸一铵滤渣的综合利用及控制措施[J].硫磷设计与粉体工程,2014(1):44-48.
LU J B. Comprehensive utilization and control measures of water-soluble mono-ammonium phosphate filter slag [J]. *Sulphur Phosphorus & Bulk Materials Handling Related Engineering*, 2014(1):44-48.
- [14] 杨韩,邓伏礼,丁瑶,等.枸溶性磷淤渣综合利用实验研究[J].无机盐工业,2022,54(12):87-91.
YANG H, DENG F L, DING Y, et al. Experimental study on comprehensive utilization of citric acid soluble phosphorus sludge [J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 2022, 54(12):87-91.
- [15] 黄忠,何俊,余双强,等.一种回收工业磷酸一铵渣中营养元素的方法:CN110372434A[P].2019-10-25.
HUANG Z, HE J, YU S Q, et al. A method of recovering nutrients from industrial monoammonium phosphate residue: CN110372434A [P]. 2019-10-25.
- [16] 黄忠,何俊,余双强,等.一种利用工业磷酸一铵渣制备含聚磷酸铵复合肥的方法:CN110357670A[P].2019-10-22.
HUANG Z, HE J, YU S Q, et al. A method of preparing a compound fertilizer containing ammonium polyphosphate using industrial monoammonium phosphate residue: CN110357670A [P]. 2019-10-22.
- [17] WANG B M, LV Z H, YU M M, et al. One-pot synthesis and hydrolysis behavior of highly water-soluble ammonium polyphosphate [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2022, 10: 13037-13049.